(54) POLARIZING PLATE

(11) 3-78703 (A)

(43) 3.4.1991 (43) J

(21) Appl. No. 64-214947 (22) 23.8.1989

(71) NIPPON KAYAKU CO LTD (72) SHINJI SUZUKI(2)

(51) Int. Cl⁵. G02B1/08,G02B5/30

PURPOSE: To enhance polarizability and to improve contrast by applying a specific compd. or copper complex compd. thereof on a base material.

CONSTITUTION: The compd. expressed by formula I or the compd. expressed by the copper complex compd. thereof is applied on the base material. In the formula I. A denotes a benzene ring or naphthalene ring which may have a methyl group; R denotes an amino group, methyl amino group, ethyl amino group, acetyl amino group, benzoyl amino group, phenyl amino group, phenyl group, or 4-carboxyphenyl group, respectively. R is combined with the 6-th or 7-th position of a naphthalene ring. The polarizing plate in which the axes of polarization are patterned continuously in arbitrary direction and which has a high polarization rate is easily and inexpensively obtd.

(54) CRYSTAL WAVELENGTH PLATE

(11) 3-78704 (A)

(43) 3.4.1991 (19) JP

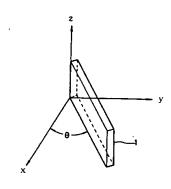
(21) Appl. No. 64-216256 (22) 23.8.1989

(71) MEIDENSHA CORP (72) YOSHIHIKO TAGAWA(1)

(51) Int. Cl⁵. G02B5/30

PURPOSE: To facilitate production and to improve temp. characteristics by consisting the crystal wavelength plate of the plate cut out at the angle limited within a 120° range around the optical axis (z axis) as the axis of rotation.

CONSTITUTION: The wavelength plates of different temp, characteristics appearing in correspondence to cutting angles are selected by cutting the plate at the optical axis (z axis) as the axis of rotation and are formed of the flat plate cut out at the angle selected within the 120° range around the optical axis (z axis) as the axis of rotation. The flat plate cut out at the angle selected within the 120° range around the optical axis (z axis) as the axis of rotation is used as the wavelength plate 1 in such a manner, by which a difference generates in thermal stability as the crystal section is varied by the cutting direction, although there is no change in the refractive index (ordinary ray refractive index and extraordinary ray refractive index) as the reflecting plate. The wavelength plates having the good temp, characteristics varying variously with the specific cutting angles are easily obtd. in this way.



x: X-axis, y: Y-axis, z: Z-axis

(54) FRESNEL ZONE PLATE

(11) 3-78705 (A) (43) 3.4.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-215605 (22) 22.8.1989

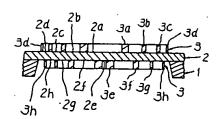
(71) NIKON CORP (72) KATSUZO MIZUNOE

(51) Int. Cl⁵. G02B5/32,G21K1/06

PURPOSE: To suppress the degradation in efficiency at the time of enhancing the resolving power of the plate by forming specific light shielding ring bands respectively to the regions of the circular ring groups on the rear surface of a substrate facing

the transmission regions of the circular ring groups.

CONSTITUTION: The respective light shielding ring bands 3a to 3d which have light shieldability and vary in diameter are concentrically formed on the surface of a transparent substrate 2 and the regions of the circular ring groups on the surface positioned in the regions exclusive of the ring bands 3a to 3d are provided as the transmission regions 2a to 2d of X-rays. The light shielding ring bands 3e to 3h are formed in the respective regions of the circular ring groups on the rear surface of the substrate facing the transmission regions 2a to 2d of the circular ring groups in such a manner as to be confined within one region at the width smaller than the width along the diametral direction of the one region. The X-rays passing the transmission regions 2a to 2d are, therefore, resolved by the light shielding ring bands 3e to 3h on the rear surface side of the substrate without narrowing the width of the respective transmission regions 2a to 2d on the front surface side of the substrate. The resolving power of the plate is enhanced in this way by maintaining the state of not degrading the efficiency as far as possible.



⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

平3-78703

®Int. Cl. 3

織別記号

庁内整理番号

❷公開 平成3年(1991)4月3日

G 02 B 1/08 5/30 8106-2H 7448-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

❸発明の名称 偏光板

②特 顧 平1-214947

②出 願 平1(1989)8月23日

@発明者 鈴木 伸治 埼玉県与野市上落合1090

砂発 明 者 小 谷 淳 二 埼玉県鴻巣市ひばり野1-2-13

@発明者 住谷 光 圀 埼玉県浦和市白幡3-1-9-2-704

の出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

四代 理 人 弁理士 竹田 和彦

朗 細 4

- 1. 発明の名称 個光板
- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 下記式

【式(I) において A はメチル基を持つこともあるペンセン環又はナフタレン環を、 R はアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ 基、フェテルアミノ 基又は 4 ーカルポキシフェニルアミノ 基をそれぞれ 表す。 なお、 R はナフタレン環の 6 - 又は 7 - 位に結合しているものとする。]

で扱される化合物又はこの銅錯化合物が基材 5 に協布されてなる個先板。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は染料が基材に塗布されてなる個光板 に関し、更に詳しくは任意の方向に個光性を与 え、かつその偏光部分が連続的にパターン化さ れた個光板に関する。

従来の技術

従来、偏光板を製造する代表的なおりに、延伸ポリピニルアルコール膜をおかちまり、表でいる方法がある。との種の協力をは高い偏光度、透過率の均したない、な質の安定性において優れている。しか出来での個光板は、延伸が過常一方向に限定され、内は、ながの偏光をの偏光を製造することが出来ないという欠点がある。

従って、この種の個先板を用いて例えば偏光軸が放射状に伸びた偶先板を得るには、 算状形に切断された、半径方向に 偏光性を有する多数の 傷光板を円状に貼着する等の方法を採用しなければならないため、製作も困難であり、 高価

なものとなり、且つ連続的な偏光軸をもった個 光板が得らればくいという欠点がある。

一方、ガラス、有機膜等に個光性を直接形成させる方法としては、例えば米国特許第2.400.877号等に記載されている方法がある。この方法は、ガラス、或いは有機膜を予め、布、紙、パフ等でラビングしておき、その後、二色性色素をコーティングしてラビングされた方向に二色性色素を配向させる方法である。

発明が解決しようとする課題

- 3 -

本発明で用いる式(I)の化合物は通常のアゾ染料の製法に従い公知のジアゾ化、カップリングで容易に製造出来る。

即ちスルファニル酸、メタニル酸、2-メチ ルアニリンー4 - スルホン酸、アニリンー 2,4 ージスルホン酸、アニリン- 2,5 ージスルホン 酸、ナフチオン酸、2ーナフチルアミン-6-スルホン酸、 2 ーナフチルアミンー 4, 8 ージス ルホン酸、2-ナフチルアミン-3,6 -ジスル ホン酸、 2 ーナフチルアミンー 5,7 ージスルホ ン酸、2-ナフチルアミン- 6,8 -ジスルホン 酸などをジアソ化し、p-クレシジンと常法に よりカップリングさせてモノアソ化合物を製造 し、これを再びジアゾ化してp-クレンジンに カップリングさせてアミノ基を持ったジスアゾ 中間体を製造する。これらの中間体の製造法に おいてジアン化法はジアン成分の塩酸、硫酸な どの飲酸水溶液またはけん胸液に亜硝酸ナトリ ウムなどの亜硝酸塩を混合するという順法によ るか、あるいはジアゾ成分の中性乃至蜀アルカ

個光能が高く、コントラストに優れ、任意の 方向に偏光性を与え、偏光部分が連続的にパタ ーン化された、むらの少ない偏光板が望まれて いる。

課題を解決するための手段

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意 検討を行った結果、本発明に至った。

即ち、本発明は式(I)

$$(HO_{\delta}S)_{\overline{l-s}}A-N=N-O-N=N-O-N=N-O-N=N-O-R$$

$$(HO_{\delta}S)_{\overline{l-s}}A-N=N-O-N=N-O-N=N-O-R$$

$$CH_{\delta}CH_{\delta}SG_{\delta}H$$

$$(HO_{\delta}S)_{\overline{l-s}}A-N=N-N-N-O-N=N-O-R$$

【式(I) においてA はメチル基を持つこともあるペンセン環又はナフタレン環を、R は アミノ 基、メチルアミノ 基、エチルアミノ 基、フェニル 基又は 4 ーカルポキシフェニル 基をそれぞれ 表す。なお、R はナフタレン 環の6 - 又は 7 - 位に結合しているものとする。 1で表される化合物又はこの網錯化合物で表される化合物を強布してなる 偏光板を提供する。

-4-

り性の水溶液に亜硝酸塩を加えておき、これと 鉱酸を混合するという逆法によってもよい。 ジ アソ化の温度は-10~40℃が適当である。

カップリングはアミン類の塩酸、酢酸などの 酸性水溶液と上記ジアソ液を混合し中和して pH 3~7にすればよい。カップリングの温度は一 10~40℃が適当である。

生成したアミノアゾ化合物はそのまと或は酸析や塩析により析出させ沪過して取り出すか、 所留なら溶液又はけん濁液のまと次のジアゾ化 工程へ進むこともできる。

ジアソニウム塩が難溶性でけん濁液となっている場合は沪過してプレスケーキとして次のジアソ化工程で使うこともできる。

この様にして得た中間体のジスアソ化合物をジアソ化し、J一酸、r一酸、N-メチルJ酸、N-メチルr酸又はN-フェニルJ酸、N-フェニルr酸、N-アセチルJ酸、N-ペンソイルJ酸などにアルカリ性でカップリングさせて式(1)の水溶性染料が得味れる。

上記においてジアソ化法は前記の顧法によっても良いがアミノアソ化合物が酸性では溶解性が著しく小さい場合には逆法による方が好ましい。ジアソ化の温度は 0 ~ 4 0 ℃が適当である。ジアソ液はけん濁液となっているが、これをそのまゝ使うことも、炉過してジアゾニウム塩のブレスケーキを取り出すこともできる。

カップリングの温度は-10~40℃が適当である。カップリング終了後必要に応じ塩化ナ

-7-

処理を施した基材上に、式(I)で表される化合物 を含有した溶液を強布することにより得られる。

ラピング材としては、布、紙、皮革、綿、フェルト、パフ等を、場合によりクレー、ジルコニア、アルミナ等の研磨剤と共に用いることが

トリウムまたは/および塩化カリウムを加えて 塩析して取り出す。

又式(I)の水溶性染料の銅錯塩を得るには通常の方法に依ればよい。即ち式(I)の水溶性染料を水溶液中、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅などの銅と通常70~110℃に加熱する。この際必要に応じアンモニア、モノブロバノールアミン、エタノールアミン、モノブロバノールアミン、出リジンなどの有機アミンを添加することも出来る。

式(I)で要される化合物は通常ナトリウム塩として利用するが、それらは遊離酸として、或いはカリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン類、エタノールアミン類の塩としても利用することが出来る。

式(I) で扱される化合物は単独で使用されるはかそれら同志あるいは他の染料と配合することにより種々の色相を有する偏光板を製造することが出来る。

本発明の偏光板は、一般的には予めラビング

- 8 -

出来る。また、ラピングの程度はラピング剤によって異なるが、ラピングの回数は 1 ~ 3 0 回が望ましい。

式(I)で設される化合物を溶解するための溶剤としては水及び水と混合しうる有機溶剤類が適し、その具体例としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類;メチルセロソルプ、エチルセロソルプ等のセロソルプ類;アセトン;シメチルホルムアミド等の単独又は二種以上の混合溶剤を挙げることが出来る。

式(I)で安される化合物を溶解すべき濃度は溶 族により異なるが、0.5~10%(重量比)が 望ましい。更に、場合により界面活性剤等の添 加剤を加えることが出来る。

式(I)で扱される化合物溶液を基材に塗布する 塗布法としては例えば、パーコーター、スプレ ー、ロール等のコート法にて塗布出来る。コー ト時の温度は通常 0 ~ 8 0 ℃、好ましくは 2 5 ~40℃である。 乾燥温度は 2 5 ~ 1 2 0 ℃、 好ましくは 5 0 ~ 8 0 ℃である。

このようにして製造される偏光板はそのまま使用される他、耐久性を要求される分野においてはポリエステル、塩化ビニール、トリアセチルセルローズ、アクリル樹脂、ポリエーテルスルホン等の支持フィルムを接着したり、特殊アクリル樹脂等でコーティングして高耐久性の偏光板として使用に供される。

本発明の偏光板は各種ディスプレイ、装飾材料、透過防止、フィルター等に用いることができる。

寒 施 例

以下実施例により本発明を更に詳しく説明する。尚、実施例において部は重量部を表し、スルホン酸基は遊離酸の形で表すものとする。また、SはSO₃H(Na)を表すものとする。なお極大吸収波長 Imaxでの偏光率 ρ(max)はその波長での平行位透過率 Tu (max)、直行位透過率 Tu (max)を用いて次式によって定義される。

ジアゾ化終了後過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えて分解したのちこのジアゾニウム塩の懸濁液をNーフェニルJ酸31.5部を10%炭酸液でカス水溶液600部に溶解した液中に約20℃で流でしてカップリングさせた。2時間かきまぜたのち塩化ナトリウム90部を加えて塩析してからの過し、3%塩化ナトリウム水溶液で洗い、花燥して次式で設されるトリスアン染料72部を得た。

$$S-\bigodot-N=N-\bigodot-N=N-\bigodot-N=N-\bigodot-N=N-\bigodot-N=N-\bigodot-N=N-\bigodot-N+O$$

この契料を5部、非イオン性界面活性剤エマルゲン920(花汪アトラス社製)0.05部を水95部に加え、加熱溶解接冷却し、認過して不溶解分を除去することにより染料溶液を得た。

一方、TACフィルム(厚さ80g)の全面を梃 方向にフェルトで10回シヒングし、その級一定 間隔で横方向に20回ラビングした後、水洗、乾 繰した。 初られたフィルム上に前配染料溶液をパ

$$\rho(\max) = \sqrt{\frac{T_{11} (\max) - T_{L} (\max)}{T_{11} (\max) + T_{L} (\max)}} \times 100\%$$

実施例中、部は重量部を示す。 実施例 1.

2 ーメチルー5 ーメトキシー4 ーアミノアソベンゼンー4'ースルホン酸ナトリウム 3 4.3 部 (1 / 1 0 モル)を水 3 0 0 部にとかし優塩酸 2 5 部と亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加えてジアゾ化し、この中へp~クレシジン1 3.7 部を塩酸水溶液にとかして加えたのち、酢酸ナトリウムを加えてPH 4 まで中和してカップリングさせた。 反応終了後ろ過して次式で装されるジスアゾ化合物 4 7.5 部を含むブレスケーキを得た。

このプレスケーキを温水 2 0 0 0 部中に水酸化ナトリウムで中和して溶解し、その中に亜硝酸ナトリウム 8 部を加えた溶液を、 5 %塩酸溶液 4 0 0 部中に約 2 0 ℃で満下してジアゾ化した。

ーコーターで強布した後、60℃で乾燥すること によって偏光板を得た。得られた偏光板の極大吸 収波長 lmax は600 nm、単板透過率 T₁ (max) は 38.0%、この時の p (max) は 78.0% であった。 零 施例 2.

水95部、イソブロビルアルコール5部の混合 密雄に式

で設される染料を3部加え、加熱溶解後冷却し、 磁過して不溶解分を除去することにより染料溶液 を得た。

一方、TACフィルム(厚さ80g)の全面を縦方向に工業用ワイピング材キムワイブ(十條キンパリー社製、ワイパーS-200)で10回ラピングし、その後一定間隔で横方向に20回ラピングした後、水洗、乾燥した。 得られたフィルム上に前配染料溶液をパーコーターで塗布した後60で乾燥することによって偏光板を得た。

得られた優光板の極大吸収放長 Amax は 5 8 5 nm、 単板透過率 Ti (max) は 3 8.5 %、 この時の p (max) は 7 7.5 % であった。

突施例 3.

水100部に式

で表される染料を 5 部、非イオン性界面活性剤エマルグン L-70 (花王アトラス社製) 0.0 5 部を加え、加熱溶解を冷却し、撤過して不溶解分を除去することにより染料溶液を得た。

他方、TACフィルム(厚さ80μ)を実施例2 と同様にラビングした後、水洗、乾燥した。 得られたフィルム上に前記染料溶液をパーコーターで 塗布した後、熱風ドライヤーで40℃で乾燥する ことによって偏光板を得た。

得られた個光板の極大吸収放長 Amax は5 8 0 nm、 単板透過率 T₁ (max) は 4 0.0 %、この時の ρ (max) は 7 5.8 %であった。

-15-

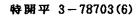
爽施例 4 ~ 2 0.

実施例1において使用された式⑪の染料に替えて第1数に示す染料を用いた他は実施例1と同機の方法により偏光板を得た。得られた偏光板の極大吸収放長 Amax、単板透過率 T₁ (max)、ρ(max)を要にした。

-16-

表 1

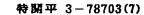
実施例	構 造 式	λmax (nm)	T ₁ (%)	p (%)
4	O-N=N-O-N=N-O-N=N-O-NH-O	600	3 9.5	7 7. 2
5	S-O-N=N-O-N=N-O-N=N-O-NHCH ₃	620	4 0.0	7 2.5
6	S-O-N=N-O-N=N-O-COOH	600	3 8.0	7 8.0
7	S OCH OCH OH S-O-N=N-O-N=N-O-N=N-O-NH-O	595	3 8.0	7 7. 7
8	S CH. CH. S NH-O	595	3 9. 3	7 6.5



実施例	楔	造	式	(nm)	T ₁ (%)	<i>(%)</i>
9	CH ₃ OCH S-O-N=N-O-N= CH ₃	OCH, N=N-O-N=N-CH, S	NH-©	600	3 8.0	7 3.8
10	S-O-N=N-O-N=	OCH, =N-\O\-N=N-\ CH, S	OH NHCOCH,	605	3 7. 0	7 5.0
11	S-O-N=N-O-N=	OCH.	OH NHCO-O	605	3 8.0	7 4.8
1 2	S-O-N=N-O-N=	S OCH	OH NHCH	585	3 7. 5	7 7.3
1 3	S-O-N=N-O-N=	CH ₁ OCH ₃	OH NH-O	600	3 8.0	7 6.5

-18**-**

灾施例	构	造	式	lmax (nm)	T ₁ (%)	ρ (%)
1 4	Ş S N=N-V	OCH OCH ON=N-O-N=1	N NIICALL	585	4 0.0	7 5.0
15	s n=n-	OCH ₃ OCH ₃ O-N=N-O-N=	OH NIHO	600	4 1.0	7 3.5
16	S CI	OCH, OCH, ON=N-ON=N	OII NHO	600	3 7. 0	7 7. 5
17	S N=N-V	OCHs OCHs ON=N-C-N=N Hs Chis	OH S NH-O	590	3 7.5	7 7.4
18	S 6	OCH OCH ON=N-ON=N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-	OH S NH-O	595	3 7. 5	7 6.5



実施例	梅 造 式	lmax (nm)	T ₁ (%)	р (%)
19	S-O-N=N-O-N=N-O-NH2 CH3 OH S-O-N=N-O-N=N-O-NH2	620	3 9.0	7 3.0
2 0	S-O-N=N-O-N=N-O-N=N-O-N=N-O-N-N-I-O	620	3 9.5	7 2.0
2 1	8-O-N=N-O-N=N-O-N=N-O-NH-O	6 3 5	3 7. 0	7 3.5
2 2	S OCH O CH O NH-O	630	3 7. 0	7 3.0

-20-

発明の効果

偏光軸が任意の方向に、かつ連続的にパターン化された高い偏光率を有する偏光板が容易にかつ安価に製造出来るようになった。

特許出願人 日本化聚株式会社